<u>修士論文</u>

カーボンナノチューブの熱伝導に関する分子動力学

<u>通し番号 1-61 完</u>

<u>平成 16 年 2 月 13 日提出</u>

指導教官 丸山 茂夫助教授

26175 谷口 祐規

目次

<u>目次</u>

第1章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.2 SWNT の伝熱特性	7
1.3 SWNT の幾何構造	9
1.4 研究の目的	13
第2章 計算方法	14
2.1 炭素原子間ポテンシャル	15
2.1.1 Brenner - Tersoff ポテンシャル	15
2.1.2 Lennerd - Jones ポテンシャル	16
2.1.3 Lennerd – Jones ポテンシャルのカットオフ	17
2.2 数值積分法	18
2.3 時間刻み	20
2.4 温度制御	21
第3章 SWNT 執伝導における同位体効果	23
3.1 計算の目的	24
3.2 計算条件	25
3.2.1 初期配置・初期速度	25
3.2.2 同位体 ¹³ C の配置	25
3.2.3 熱伝導率の算出	27
3.3 計算結果	29
3.4 考察	32
第1音 – 構造の異なる SWNIT 培結面における用面執抵益	07
	37
	30
4.2 前昇示计 4.0.1 CUNIT 拉结条件	39
4.2.1 SWINI 按规示计	39
4.6.2 乔山黙加の昇山	40
4.3 計昇結果	41
4.4 亏祭	43

第5章 より現実的な温度制御モデル	46
5.1 計算の目的	47
5.2 計算条件	48
5.2.1 初期配置	48
5.2.2 温度制御	48
5.3 計算結果	50
5.4 考察	52
第6章 結論	53
参考文献	55
謝辞	56
付録	58

第1章 序論

1.1 研究の背景

炭素の同素体として, sp³結合による3次元の立体構造を持つダイアモンドと, sp²結合による 2次元構造のグラファイトがあることは有名である.これに加えて,これとは異なる構造を持つ 炭素の新しい同素体が近年発見されてきている.

1985年, Kroto, Smalley らの研究グループは, 60 個の炭素原子からなる閉じたケージ状の炭 素分子を発見し,これをバックミンスターフラーレン(Buckminster Fullerene,以下フラーレン) と名づけた¹⁾.60 個の炭素原子が12 個の五員環と20 個の六員環を形成し,分子全体ではちょう どサッカーボールのような形状をとっているものである.この C₆₀ フラーレンがフラーレンの中 では最も良く知られているものであるが,その後の研究により C₇₀, C₈₄ などのサイズの異なるフ ラーレンや, La, Y, Sc などの金属が内包されたフラーレンなども次々と発見された.そしてこの フラーレンの発見を契機に,カーボンクラスターの研究が盛んに行われるようになっていった.

1991 年, Iijima らの研究グループは,炭素からなる微細な管状の同素体を発見し,これをカ ーボンナノチューブ(Carbon Nanotube)と名づけた²⁾.このとき発見されたナノチューブは, ちょうどグラファイトを丸めたように筒状に結合した炭素が,何重にも入れ子状になったもので, 一般には多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube,以下 MWNT)と呼ばれて いる.さらに1993 年には,上記の円筒状炭素1本のみからなる単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube,以下 SWNT)も発見された^{3),4)} (Fig.1-1).

SWNT の発見以降,その物性や生成方法に関する研究は盛んに行われてきている.物性面では, 高い電気伝導性を持つこと,その電気伝導性がSWNT の螺旋構造によって異なること,熱伝導に ついても同じく高い伝導率を持つこと,優れた機械的特性(曲げ・引っ張りに対する耐性など) を有することなどが既に知られている.それゆえに,様々な分野においてSWNTの工学的な応用 が期待されているが,その為に必要なナノチューブの大量合成や,直径・螺旋構造などを制御し た上での生成については,その方法は未だ確立されていない.

SWNT の生成方法としては主にレーザーオーブン法,アーク放電法,触媒 CVD 法の3 つが良 く知られていたが,どれにも一長一短があり,生成量と純度の双方で高い水準を実現するのは困 難であった.そのような状況の下,2001 年末に本研究室において,アルコールを炭素源として触



Fig. 1-1 フラーレンとカーボンナノチューブ

媒 CVD 法を用いることで,極めて高純度な SWNT の生成に成功した ⁵⁾.それ以来本研究室では この方法を軸として,高純度な SWNT の大量生成法の確立に向けての研究が進められている.

またカーボンナノチューブの生成法が確立されがたい状況の裏には,そもそもナノチューブの 生成機構自体が未だに明らかでないという事実が存在する.ナノチューブの生成機構の解明に向 けて,主に理論計算を中心とした研究が盛んに行われている.

1.2 SWNT の伝熱特性

前節でも述べたように,SWNTの持つ材料特性の一つとして,その高い熱伝導率をはじめとす る特異な伝熱特性にも大いに注目が集まっている.ナノスケールにおいて安定な構造を示す SWNTをナノスケールの熱デバイスとして用いれば,金属やシリコンなどの材料における表面劣 化など,ナノスケールまでスケールダウンした時に危惧される深刻な問題を解決できる.また, SWNTのチューブ軸方向には極めて高い熱伝導率が期待されるが,これと垂直方向に関しては Van del Waals力による弱い結合しか存在しないため,極めて低い熱伝導率になることが予測さ れる.したがって指向性のある様々な熱デバイスの設計が容易に可能であると考えられ,極めて 特異な熱デバイス開発の可能性を秘めている.

しかしながらナノチューブの伝熱特性に関する実験の実例は,電気伝導度などに代表される電 子輸送特性に関する研究に実例に比べて乏しい.ナノスケールの材料に対して温度差を設け,か つそれを測定することは技術的に困難であり,そのことが伝熱特性に関する実験を困難たらしめ ていたのだが,それでも1999年以降徐々に実験の数も増加傾向にある.

初期の実験においては,SWNTの束を薄い紙状に成形した材料を対象として実験が行われた. この材料はSWNTを含む懸濁液から沈殿させる方法によって作られたもので,一般にナノチュー プマット,もしくはBucky Mat と呼ばれている.Honeらの研究グループによるBucky Mat を 用いた実験により,SWNTの熱伝導の温度依存性が測定され⁶⁾,電気伝導度との比較から,熱伝 導に対する電子の寄与は殆どないことが明らかになった.Honeらはさらに,強力な超伝導磁石の 中で沈殿させることによって,SWNTの方向がある程度揃ったBucky Matの生成に成功した. このマットを用いた同様の実験⁷により,熱伝導率は10Kから400K程度まで単調に増加すると ともに,300K程度で200W/mK程度の値となることが報告された.また2000年以降,Bucky Mat だけでなく単一の MWNTの伝熱特性に関する実験も行われている.Shiらのグループは,薄膜 熱電対をカンチレバーとした走査型熱顕微鏡(Scanning Thermal Microscope,SThM)を用いる ことによって温度の測定を可能にし2001年にはこの装置を用いた実験結果が報告されている⁸⁾. しかし,SWNTの熱伝導率の定量的な測定には未だ至っていないのが現状である.

その一方で,2000年前後からは分子動力学法を用いた SWNT の熱伝導率の理論計算も盛んに 行われている^{9,10,11)}.報告された結果の中には,300Kにおいて 6600W/mK もの熱伝導率を計測 した⁹⁾というものもあるが,総じて計算の結果には大きなばらつきがあり^{9,10,11)},定量的に信憑 性のある結果は未だに明らかでない.結果のばらつきの理由としては,計算系に温度分布を設け る方法(Green-Kubo の公式を用いた平衡分子動力学や,非平衡分子動力学などが試されている) として最適なものが確立されていないこと,熱流束を求める上で必要な SWNT 断面積の定義がま ちまちであること,計算系自体のサイズが小さいために様々なゆらぎの影響を受けやすいことな どが挙げられる.

また,SWNTの熱伝導率の計算が盛んに行われているのは,単にその伝熱特性の高さに期待してのことだけではない.近年の薄膜を用いたデバイスの発展とともに,マイクロスケールでの固体内熱伝導に関するフォノン近似を用いた熱伝導解析が一定の成果をあげている¹²⁾.ここで,フ

ォノンの群速度と平均自由行程を求めるために,フォノンの散逸(フォノン同士の干渉による Umklapp 過程,界面での散乱)などの定性的理解と定量的見積もりのために分子動力学法を用い た解析が期待されている¹³⁾.SWNTは,チューブ軸方向には高い熱伝導率が期待される一方で直 径方向には極めて低い熱伝導率を持つことが予測されている.ここで熱伝導をフォノンの伝搬と 関連付けて考えると,SWNT内部におけるフォノンの伝搬は強い一次元性を持つ,極めて特異な 伝搬となっていることが予想される.一次元系におけるフォノンの伝搬を考えることができる稀 有な系として,SWNTは理論的にも非常に興味深い材料であると言える.

これまでの本研究室においては,フラーレンや SWNT の生成機構などの計算と同じく, Brenner-Tersoff 型の炭素原子間ポテンシャルを簡略化したポテンシャルを用いた SWNT の熱伝 導率の計算が行われてきた^{14),15)}.長さにして 10~400nm 程度の SWNT を対象として行われた 過去の計算の結果から,SWNT の熱伝導率もまた温度依存性を有すること,また依存性の強弱は SWNT の径に影響を受けるということなどが明らかになっている^{14),15)}(Fig.1-2,SWNT 断面積 はバンドル形成時の六角形面積として熱流束を算出).



8

1.3 SWNT の幾何構造¹⁶⁾

1 枚のグラフェンを巻いてできる SWNT の構造は,直径,カイラル角(螺旋の角度),螺旋方 向(右巻きか左巻きか)の3つのパラメータによって指定できる.しかし重要な物理的性質の多 くは直径とカイラル角の2つのパラメータのみによって決まり,一般的に螺旋方向は無視される. また,直径とカイラル角はカイラルベクトル(chiral vector)によって,一義的に表現すること ができる.カイラルベクトル Cは,円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル,すなわち円筒を 平面に展開した時に重なる点 A,Bを結ぶベクトルで定義される(Fig.1-3).カイラルベクトルは 2次元六角格子の基本並進ベクトル a₁と a₂を用いて,

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (a_1, a_2) \tag{1.1}$$

と表す.なお nと m は整数である.このときチューブの直径 dt,カイラル角 は nと mを用いて,

$$d_{t} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$
(1.2)

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \qquad \left(|\theta| \le \frac{\pi}{6} \right) \tag{1.3}$$

と表せる.ac-cは炭素原子間の最安定距離(1.42~1.45)である.

m=0(=0)または n=m(=/6)の時には螺旋構造は現れず,それぞれジグザグ(zigzag)型,アームチェア(armchair)型と呼ぶ.その他のnmかつm0のものをカイラル(chiral)型と呼ぶ.これは螺旋構造を持つ一般的なチューブである(次頁 Fig.1-4).

Fig.1-3 は , chiral 型 (10,5)を展開したものである . この場合カイラルベクトルは $C = 10a_1 + 5a_2$ (1.4)

となり, 点 A と点 B を重ねるようにグラフェンを巻くと(10,5)になる.



9





(a) armchair 型 (10,10)



(b) zigzag 型 (10,0)



(c) chiral 型(10,5)

Fig.1-4 カイラルベクトルとチューブの螺旋構造の例







また, Fig. 1-3の Tはチューブの軸方向の基本並進ベクトルで,これを格子ベクトルと呼ぶ. 格子ベクトル Tは,カイラル指数(*n,m*)を用いて以下のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$
(1.5)

ここでベクトル Tの長さは,カイラルベクトルの長さ(これはチューブの内周長さに等しい)/ を用いて以下のように表される.

$$|T| = \frac{\sqrt{3l}}{d_R} \tag{1.6}$$

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$
(1.7)

また, d_Rは(2n+m)と(2m+n)の最大公約数である.

Fig.1-3 において,チューブのカイラルベクトル Cと軸方向の基本並進ベクトル Tを2辺としてもつ長方形が,チューブの単位胞(unit cell)となる.チューブの単位胞内に含まれる六角形(これはグラファイトの単位胞である)の数 Nは以下のように表される.

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$
(1.8)

またこのとき,チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は2Nとなる.

ここまでに挙げてきたパラメータを, Fig.1-4 にて例示したチューブについて求めた結果を Table 1-1 に示す.ここに示したようなパラメータがチューブ軸方向の周期性を決定することとなる.これらは全てカイラル指数(*n,m*)より導かれるものであるため,結局のところ(*n,m*)の組 み合わせによってチューブ軸方向の周期性は異なってくる.

チューブ軸方向の周期性の違いは,時として SWNT の物性にも影響を及ぼす.一例を挙げると, SWNT の電気伝導性について, n-m が3で割り切れる場合において SWNT は金属的特性を示す のに対して, n-m が3で割り切れない場合において SWNT は半導体的特性を示す.また本研究 において扱っている SWNT の伝熱特性についても,チューブの周期性の違いが影響を及ぼしてい ると考えられる.SWNT は単位胞内に 2N 個の炭素原子を持つため, SWNT 全体では 6N 個の 1 次元フォノンモードが存在する.例えば armchair 型(10,10)の場合,単位胞内に 40 個の炭素 原子が存在するため,理論上は 120 個のフォノンモードが存在することになる.(実際にはそのう

チューブの種類	armchair(10,10)	zigzag (10,0)	chiral (10,5)
l	$30a_{C-C}$	$10\sqrt{3}a_{C-C}$	$5\sqrt{21}a_{C-C}$
d_R	30	10	5
T	$\sqrt{3}a_{C-C}$	$3a_{C-C}$	$3\sqrt{7}a_{C-C}$
N	20	20	70
炭素原子数(2N)	40	40	140

Table 1-1 螺旋構造を決定するパラメータ群

ちの 54 個が2重に縮退しているため,66 個のフォノンモードが存在する.) 一般に螺旋構造を持つ SWNT はそうでない SWNT に比べて大きな単位胞を持つため,それだけ多種のフォノンモードが存在し,より複雑な伝熱特性を示すことが予想される.なお,本研究においては問題の簡単化のため,原則として螺旋構造を持たない armchair 型もしくは zigzag 型を計算系として選択している.

1.4 研究の目的

これまで述べてきたように,SWNTの持つ材料特性の一つとして,その高い熱伝導率をはじめ とする特異な伝熱特性に大いに注目が集まっている.また,SWNTにおける伝熱を題材として一 次元系におけるフォノンの伝搬を研究することも盛んに行われている.

本研究はSWNTの熱伝導問題のうち,フォノンの散乱が原因となって起こると思われるSWNT の熱伝導率の低下およびSWNT界面における熱抵抗について,分子動力学シミュレーションを用 いて問題を再現し,ミクロスケールからの現象の検証およびメカニズムの解明を行うことを目的 とした.第3章では,純粋な¹²CからなるSWNT中に放射性同位体¹³Cが混入した時のSWNT 熱伝導率の低下について,その低下の度合の大きさを中心に検証している.第4章では,直径や 螺旋構造の異なるSWNTを接合した際に,接合面に現れる熱抵抗について検証している.SWNT バンドル面間の熱伝達における熱抵抗との比較や,熱抵抗値のSWNT径・接合部形状に対する依 存性の検証が中心となっている.

また本章第2節において,数値計算を用いてSWNTの熱伝導率を計算する上で,最適な温度制 御の方法が確立されていないと述べた.第5章では,実際に行われている実験の形式に準じた新 規の温度制御モデルを提案し,従来の結果と比較している.

第2章 計算方法

2.1 炭素原子間ポテンシャル

2.1.1 Brenner-Tersoff ポテンシャル

単層カーボンナノチューブを構成する炭素原子間のポテンシャルとしては,Brenner が CVD によるダイヤモンド薄膜の成長シミュレーションに用いたポテンシャル¹⁷⁾を採用した.これは Tersoffらが考案した多体間ポテンシャル¹⁸に, 結合に関して改良を加え,炭化水素系の原子間 相互作用を表現したものである.このポテンシャルでは遠距離の炭素原子同士が及ぼしあう力は カットオフ関数により無視し,各炭素原子に対する配位数によって結合エネルギーが変化するこ とを考慮して,小型の炭化水素,グラファイト,ダイヤモンド構造など多くの構造を表現できる よう改良されている.

系全体のポテンシャル Ebは各原子間の結合エネルギーの総和により

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left[V_{R}(r_{ij}) - B^{*}_{ij} V_{A}(r_{ij}) \right]$$
(2.1)

のように表される.ここで *V_R(r)*, *V_A(r)*はそれぞれ反発力項,引力項であり,以下に示すようにカットオフ関数 *f(r)*を含む Morse 型の指数関数が用いられている.

$$V_{R}(r) = f(r) \frac{D_{e}}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2S}(r-R_{e})\right\}$$
(2.2)

$$V_{R}(r) = f(r) \frac{D_{e}S}{S-1} \exp\{-\beta \sqrt{2/S} (r - R_{e})\}$$
(2.3)

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$
(2.4)

Bⁱは結合 *i-j* と隣り合う結合 *i-k* との角度 _{ik}の関数で,結合状態を表すように引力項の係数となっている.

$$B_{ij}^{*} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij} \left(N_i, N_j, N_{ij}^{conj} \right)$$
(2.5)

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} \left[G_c(\theta_{ijk})f(r_{ik})\right]\right)^{-\delta}$$
(2.6)

$$G_{c}(\theta) = a_{0} \left(1 + \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2}} - \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2} + (1 + \cos \theta)^{2}} \right)$$
(2.7)

ここで式中の *F_{ij} (N_i, N_j, N_{ij}^{conj}*)は, 共役結合系に関する補正項であり¹⁹,以下のように定義 される.

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik})$$
(2.8)

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f(r_{ik}) F(r_{ik}) + \sum_{l(\neq i,j)} f(r_{jl}) F(x_{jl})$$
(2.9)
$$(1 \qquad (x_{il} \leq 2))$$

$$F_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}} & (2 \le x_{ik} \le 3) \\ 0 & (3 \le x_{ik}) \end{cases}$$

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im})$$
(2.10)
(2.11)

Fij (Ni, Nj, Nijconj)の値に関しては,各格子点における値のテーブルを Cubic-Spline 法により補 完することにより得られる (Fig.2-1).本研究においては,本研究における計算がクラスタの成 長を追跡する計算でないことから,計算負荷軽減の為にこの補正項は省略して用いている. ここで用いた定数の値を以下に示す(TABLE 2-1).本研究では炭素原子間距離を重視したパラメ ータ ではなく,力を重視したパラメータ を用いた¹⁷⁾.

2.1.2 Lennerd-Jones ポテンシャル

第5章における計算では,異なるクラスタに属する炭素原子間の相互作用を表すポテンシャル として,Lennerd-Jones ポテンシャルを採用した.Lennerd-Jones ポテンシャルは, non-polar 分子のポテンシャルとして広く用いられているポテンシャルである.Lennerd-Jones ポテンシャ ルは,分子間距離rの一価関数として以下のように表すことができる.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.12)

はエネルギーのパラメータで,ポテンシャルの谷の深さを表し, は長さのパラメータで,見



Fig.2-1 補正項 Fij (Ni, Nj, Nij^{conj})の概念図

TABLE 2-1 Brenner ポテンシャルのパラメータ(パラメータ))
--

De(eV)	S	(-1)	Re()	$R_{1}()$	R2()		a 0	CO	d_{0}
6.0	1.22	2.1	1.39	1.7	2.0	0.5	0.00020813	330	3.5

かけの分子径を表す.以下にその概形を示す(Fig.2-2).

Lennerd-Jones 粒子系では, , と分子の質量 m で全ての変数を無次元化することができ, それによって,物質によらない一般性のある系を記述することが可能である.

本研究では Lennerd-Jones ポテンシャルのパラメータとして,炭素原子間のポテンシャルを記述する際に用いられる値である

 $cc=3.85 \times 10^{-22}$ J, cc=3.37, $mcc=1.99 \times 10^{-26}$ kg を採用した.ただし,これらのパラメータのうち ccについては,計算の都合上その値を若干変 化させている場合がある.これについては5章にてあらためて述べる.

2.1.3 Lennerd-Jones ポテンシャルのカットオフ

Lennerd-Jones ポテンシャルは式(2.12)からも分かるように,分子間距離の6乗に反比例する.また一般的に等方的な系では1つの分子に対して距離r r + rの球殻の内部に存在する分子の数はrの2乗に比例する.したがって,Lennerd-Jones ポテンシャルによる力の総和は距離の増加に伴って収束する.そこで実際の計算では,負荷を軽減するためにLennerd-Jones ポテンシャルに対してあるカットオフ距離 r_c で計算を打ち切る.

カットオフ距離 r_cは求められる計算精度と現実的な計算時間の兼ね合いで決定されるが,一般 には 2.5 から 5.5 程度が用いられることが多い.本計算においてはカットオフ距離として,十 分な計算精度が得られる最小の値として

r_c=2.8 を採用した .



Fig.2-2 Lennerd-Jones ポテンシャル

2.2 数值積分法

分子動力学法では,各分子の位置に依存するポテンシャルエネルギー関数を仮定し,その総和 として系全体のポテンシャルエネルギー*E*bを定義し,各分子の挙動を Newton の運動方程式に従 う質点の運動として扱う.このとき,分子 *i* に関する運動方程式は

$$F_i = -\frac{\partial E_b}{\partial r_i} = \frac{d^2 r_i}{d^2 t}$$
(2.13)

となる 差分展開は ,Taylor 展開の第2項までの近似による Verlet 法 ^{20),21)}を用いた .以下に Velret アルゴリズムを示す .

微小時間 tについて、Newtonの運動方程式の2階導関数を2次精度の中央差分で近似すると, 次のようになる.

$$r_{i}(t + \Delta t) = 2r_{i}(t) - r_{i}(t - \Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{F_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.14)

速度は,位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる.

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) \}$$
(2.15)

出発値 r_i(0), r_i(t)を適当に与えれば,式(2.14)より質点の位置を追跡していくことができる.こ れが Verlet アルゴリズムである.しかし,次に示すように初期状態として質点の位置 r_i(0)と速度 v_i(0)を与えることで,シミュレーションを開始することも可能である.式(2.14)と式(2.15)から r_i(tt)を消去すると,

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m_i}$$
(2.16)

となる.この式で *t=*0 とすれば,*ri*(*t*)が得られる.

計算アルゴリズムの主要手順を以下に示す.

- 1. 初期位置 r_i(0)および初期速度 v_i(0)を与える
- 2. *r_i*(*t*)を計算する
- 3. 時間ステップ n の力 *F_i(n t*)を計算する
- 4. 時間ステップ(*n+1*)の力((*n+1*) *t*)を計算する
- 5. (*n+1*)を *n*としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムでは,初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させること が特徴であり,そのために速度スケーリング法が適用できないという性質がある.また速度は (2.15)式から得られるが,この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので,桁落ちに注意し なくてはならない.

そこで,本研究では質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように, Verlet アルゴ リズムを改良した,改良 Verlet(Velocity Verlet)アルゴリズムを採用した.質点の位置と速度をテ イラー級数展開して,3次以上の項を無視し,速度の展開式の1階微分を前進差分で近似して, 次式を得る.

$$r_{i}(t + \Delta t) = r_{i}(t) + \Delta t \cdot v_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{F_{i}(t)}{2m_{i}}$$
(2.17)

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{F_i(t + \Delta t) + F_i(t)\}$$
(2.18)

計算アルゴリズムの主要手順を以下に示す.

- 1. 初期位置 ri(0)および初期速度 vi(0)を与える
- 2. 力 fi(0)を計算する
- 3. 時間ステップ(*n+1*)の *r_i*((*n+1*) *t*)を計算する
- 4. 時間ステップ(*n+1*)の *F_i*((*n+1*) *t*)を計算する
- 5. 時間ステップ(*n+1*)の *v_i*((*n+1*) *t*)を計算する
- 6. (*n+1*)を *n*としてステップ3の操作から繰り返す

この改良 Verlet アルゴリズムでは, 質点の運動を速度とともに追跡するので式(2.10)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない.この改良 Velret アルゴリズムにより計算した速度をスケーリングすることにより, 擬似的に平衡状態を実現した.

2.3 時間刻み

差分化による誤差には,局所誤差と累積誤差の2種類がある.局所誤差は,1ステップの計算 過程で生じる差分化に伴う誤差であり,時間刻み tが小さいほど小さくなる.一方,累積誤差は 局所誤差が全区間で累積されたもので,全ステップ数(1/tに比例)が大きいほどこの誤差は増え る.したがって, tは小さければ小さいほどよいというものではない.さらに,シミュレーショ ンの時間スケールは tに比例するということや,桁落ちによる誤差を招く可能性が生じることな どから, tはエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくとるのが望ましい.

物理的な観点から考察すると,一般にエネルギーのスケール ,長さのスケール によりポテンシャルが ・ (r/)と表される場合の一次元の運動方程式は,

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.19)

となる.ここで,無次元距離 $r' = r/\sigma$,無次元時間 $t' = t/\tau$,を用いると,

$$-\frac{\partial\Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} \frac{d^2r'}{d^2t'}$$
(2.20)

ここで,両辺の微分項を1としてオーダーを比較して,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$$
(2.21)

として差分の時間スケール τ_I が求まる.この τ_I はr'=1,すなわち長さ 分だけ移動するのに要する時間のオーダーであるので,時間刻み tは τ_I に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要がある.本研究で用いたパラメータについて, $=D_{e}=6.0$ eV, $=R_{e}=1.39$ とすると, τ_I 20fsとなる.

また tは,熱振動数周期と比べて十分小さく(2桁程度小さく)する必要がある.炭素原子間結合の振動周波数はおよそ 1800cm⁻¹,すなわち 5.4×10¹³Hz であるので,振動周期は約 2×10⁻¹⁴s 程度である.したがって tは 10⁻¹⁶s 程度のオーダーが望ましい.本研究ではこれらを考慮し,計 算時間との兼ね合いから t=0.5fs として計算を行った.

2.4 温度制御

本研究においては2種類の温度制御法を用いている.1つめは分子動力学で広く用いられている る速度スケーリングによる温度制御法で,各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T + (T_C - T) \cdot r_c}{T}}$$
 (2.22)

と vから vへ補正することで,系内の温度を設定温度へと近づける方法である.ここで Tは現在 の系の温度であり,T_eは設定温度である.r_eは温度制御の強さを定めるパラメータである.本研 究では,一般的な SWNT 生成条件下におけるバッファガスによる温度変化を考慮し,r_e=0.6 と定 めている.この方法は主に,計算開始時より系内の温度が安定するまでの温度変化を防ぐために 導入した.

一方,本研究においては熱伝導を取り扱う都合上,単一のSWNTの両端を異なる温度に制御して温度勾配を設け,かつ熱流束を求めるためにエネルギーの授受を正確に算出する必要がある. 速度スケーリングによる温度制御では分子の速度を直接変更することになるため,単一のクラス タ内の一部分の温度だけを制御するには不適当である.そこで第3章および第4章における計算 では Langevin 法^{22),23)}による温度制御を用いた.この方法は,SWNTの両端にボルツマン分布に 従う phantom 分子を配置することにより,phononの伝播速度で熱の授受を行い,かつ一定温度 に保たれた熱浴を擬似的に実現する方法である.

具体的にはまず SWNT 両端の任意の個数の原子を固定分子,その内側の同数の分子を phantom 分子とし,実際の SWNT 端部の分子と phantom 分子,および phantom 分子と固定分子をそれ ぞれバネで結んだ.さらに phantom 分子と固定分子の間にはダンパーも設けた.ダンパーの減衰 係数 は以下の式によって与えられる.

$$\alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D \tag{2.23}$$

$$\omega_D = \frac{k_B \theta_D}{h} \tag{2.24}$$

ここで ω_D はデバイ振動数, k_B はボルツマン定数, hはプランク定数, θ_D はデバイ温度である. デバイ温度 θ_D はダイヤモンドの値 2500K を用いた.このダンパーによって phonon の伝播速度 で出入りする熱エネルギーを表現する.さらに phantom 分子には標準偏差

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_s}} \tag{2.25}$$

の正規分布に従うランダムな加振力 *F_{Rand}(*)を差分の時間刻み *t_s*毎に与える.ここで *T_c*は設定 温度である.この加振力 *F_{Rand}(*)によって与えられるもしくは奪われるエネルギーが,ちょうど 設定温度 *T_c*の時にダンパーで奪われる,もしくは与えられるエネルギーに相当し,一定温度 *T_c* の熱浴からのエネルギーの授受を表現する.本研究においては phantom 分子に加える力積を積分 することで,phantom 分子を通じての系へのエネルギー収支を求め,熱流速を決定している.ラ ンダムな加振力 *F_{rand}(*)とポテンシャルによる力 *F_{Pot}*,ダンパーによる乾性摩擦力を考慮し,実 際の SWNT 端部の分子の運動方程式は

 $m\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}_{Pot} + \mathbf{F}_{Rand}(\boldsymbol{\sigma}) - \alpha \dot{\mathbf{x}}$

(2.26)

のように表される.

実際の計算系における phantom 分子の配置については,まず armchair の場合は SWNT 両端 の単位格子長分〔(5,5)では 20 原子〕を固定分子とし,その内側の同数の原子を phantom 分子と している(Fig.2-3(a)). Zigzag の場合は armchair と同じ条件下で計算を行うために,六角形の 対称性を利用して Fig.2-3(b)のようにした.

第3章,第4章では Langevin 法によって温度制御を行ってきたが,第5章における計算では 温度制御に Langevin 法を用いていない.単一のクラスタの一部を温度制御するには不適当であ るという速度スケーリング法の性質をカバーするために,熱伝導率を測定する SWNT と温度制御 を行う SWNT とを切り離し,クラスタ単位で速度スケーリングによる温度制御を行うことによっ て,速度スケーリング法のみで温度勾配を実現している.詳しくは第5章にて述べる.



Fig.2-3 phantom 分子の配置

第3章 SWNT 熱伝導における同位体効果

3.1 計算の目的

ダイヤモンドなどの結晶性の高い材料の熱伝導率は,わずかに含まれる同位体原子の影響によって強く影響を受けることが知られている.例えばFig.3-1は,天然同位体分布(¹³C: 98.892%, ¹³C: 1.108%)のダイヤモンドと,¹²C同位体を濃縮した場合の熱伝導率の温度依存性の変化を示したものである.特徴として熱伝導率が最大となる温度において,天然同位体の存在によって純粋同位体のダイヤモンドと比べて熱伝導率が数倍から一桁近く下がる²⁴⁾.通常のフォノンの散乱に基づく理論においては同位体原子による散乱は陽に検討されないが,同位体による散乱効果を理論的に表現する試みもなされている.ただし,SWNTのようにその一次元性によって熱伝導率自体がチューブ長さのべき乗に比例するなどの特異な物質については,熱伝導率に対する同位体効果はまったく知られていない.

SWNT の熱伝導率は格子振動による寄与がほとんどであることが知られ,低温における量子力学 効果による比熱の低下をのぞけば,古典分子動力学法によって記述できることが期待される.そ こで本章においては,実際に¹³Cを一定量ランダムな位置に分布させたSWNTを系として,分子 動力学法シミュレーションによって熱伝導率を評価し,¹³Cの混入が熱伝導率にどのような影響 を与えるかを検証した.



Fig.3-1 天然同位体ダイヤモンドと同位体濃縮ダイヤモンドの熱伝導率の温度依存性²⁴⁾

3.2 計算条件

3.2.1 初期配置·初期速度

計算系としては(5,5)SWNT を採用した.SWNTの両端は固定し,Langevin 法による温度制御の為に phantom 分子を設けている.SWNT 両端の制御温度および SWNT の長さに関しては,以下の3つの条件を用意した.

- (a) 両端温度 = 290K / 310K, SWNT 長さ=50nm (分子数 = 4000)
- (b) 両端温度 = 290K / 310K, SWNT 長さ=100nm (分子数 = 8000)
- (c) 両端温度 = 90K / 110K, SWNT 長さ=50nm (分子数 = 4000)

(a)と(b)では SWNT の長さが異なる.一般に SWNT の熱伝導率は長さが長くなるほど大きくなる 傾向を示すため,(b)は(a)よりも大きな熱伝導率を持つことが予測される.また(c)と(a)では系内 の温度が異なる.一般に低温域においては結晶の熱伝導率は温度に比例して変化するはずである が,古典分子動力学では低温における量子力学的効果を表すことができないため,現実とは逆に 低温では熱伝導率は上昇傾向を示す.ここではあくまで,高い熱伝導率を示す系というサンプル として用いているものである.

条件(a),(b)については系内の初期温度は 300K に,(c)については同じく 100K と設定し,初期 温度を満たすようにランダムに初期速度を与えた.

3.2.2 同位体 ¹³C の配置

前節で述べた SWNT 内に,¹³C の混入比(¹³C Ratio)が 1%,5%,10%,20%,30%,40%, 50%,100%となるように¹³C をランダムに配置した.¹³C の配置例をいくつか Fig.3-2(次頁) に示す.図中黄緑色の粒子が¹²C,オレンジ色の粒子が¹³C である.

また単純な ¹³C の混入比だけでなく,¹³C の混在比が等しい系において ¹²C と ¹³C の混ざり具合 が熱伝導率の変化にどのような影響を及ぼすかもまた興味深いところである.本計算においては ¹²C と ¹³C の混ざり具合を評価するためのパラメータとして,SWNT内に存在する全てのボンド のうち,¹²C と ¹³C のペアからなるボンドが占める割合を導入した.以後これをHetero-Bond Ratio (HBR と略す)と呼ぶ.

HBR(Hetero - Bond Ratio)[%] = $\frac{{}^{12}C{}^{-13}C$ ペアからなるボンド数 SWNT内の全ボンド数 ×100 (3.1)

本計算では前述の ¹³C 混入比を変化させた系に加え, ¹³C 混入比は 50%で固定したまま HBR を 10%, 20%, 30%, ..., 100%と変化させて ¹³C を配置した系を作成した.系の作成にあたり,

- (a) ¹³C 混入比 = 50%, HBR = 0.33% (HBR が最小の系)
- (b) ¹³C 混入比 = 50%, HBR = 48.8% (¹³C をランダムに配置した系)
- (c) ¹³C 混入比 = 50%, HBR = 100% (HBR が最大の系)

の 3 つの状態(Fig.3-3)を初期状態とし, ここからランダムに 2 分子の質量を入れ換えるという手法をとった.具体的には,初期状態(a)から HBR=10~40%,初期状態(b)から HBR=15%および HBR=20~80%,初期状態(c)から HBR=80~100%を作成した.作成した系のうちいくつかを Fig.3-4(次頁)に示す.なお,作成した系の長さは全て 50nm である.





(b) HBR = 20(from initial condition (b))

(c) HBR = 30(from initial condition (a))

(d) HBR = 30(from initial condition (b))

(e) HBR = 50(from initial condition (b))

(f) HBR = 80(from initial condition (b))

(g) HBR = 80(from initial condition (c))

Fig.3-4 HBR を変化させた ¹³C の配置例(¹³C Ratio = 50%)

3.2.3 熱伝導率の算出

全ての計算において,1.0nsの緩和計算を行った後で3.0nsの計算時間をとっている.計算時間 内における SWNT 各原子の平均温度より,ナノチューブ軸方向に一様な温度勾配 *dT/dz* が求めら れる(Fig.3-5).また phantom 分子におけるエネルギーの授受 *Q* および SWNT 断面積 *A* から, SWNTを流れる熱流束 *q*が求められる.本計算ではこれらをフーリエの式(3.2)に代入して SWNT の熱伝導率 を求めた.

$$q = -\lambda \frac{dT}{dz} \tag{3.2}$$

また熱流束 qの導出の際に用いる SWNT 断面積 A には, SWNT がファンデルワールス力でバンドルとして三角格子に整列したときの 1 本あたりに占有する六角形部分面積 $2\sqrt{3}(d/2+b/2)^2$ を用いることとした(Fig.3-6). dは SWNT の径であり, bはバンドルを成す SWNT 面間距離である.ここで bはほぼグラファイトの面間距離と同一であると仮定し, b = 3.4 とした.



Fig.3-5 SWNT 軸方向温度勾配と熱伝導率の算出例(¹³C Ratio = 10%)



Fig.3-6 SWNT 断面積の定義

3.3 計算結果

¹³C同位体の割合を様々に変化させた場合の熱伝導率の変化を、計算条件毎に Table 3-1 に示す. またこれらをグラフにまとめたものが Fig.3-7(次頁)である.グラフ内の放物線は,計算によって 得られた値を

$$\lambda = \sqrt{\frac{12}{12(1-x) + 13x}} \cdot \frac{\lambda_{pure}}{C_1 \cdot x(1-x) + 1}$$
(3.3)

なる式で係数 C₁を最適化してフィッティングしたものである.x は ¹³C の混入比(0 x 1)で あり,最適化した C₁の値は Table 3-2 にて示す.この式の導出については次節にて述べる.また HBR を変化させた場合の熱伝導率の変化については, Table 3-3 および Fig.3-8(ともに次々頁) に示す.

Table 3-1¹³C 混入比を変化させた際の熱伝導率の変化

⁽a) 両端温度 = 290K / 310K, SWNT 長さ = 50nm

¹³ C 混合比	0%(all12C)	1%	5%	10%	20%
[W/mK]	242.37	234.16	226.32	192.53	185.94

¹³ C 混合比	30%	40%	50%	100%(allC ₁₃)
[W/mK]	171.60	171.21	141.10	248.18

(b) 両端温度 = 290K / 310K, SWNT 長さ = 100nm

¹³ C 混合比	0%(all ¹² C)	1%	5%	10%	50%
[W/mK]	304.84	280.28	261.61	233.20	206.45

(c) 両端温度 = 90K / 110K, SWNT 長さ = 50nm

¹³ C 混合比	0%(all12C)	1%	5%	10%
[W/mK]	582.42	510.20	410.43	349.67





計算条件	(a)	(b)	(c)					
pure[W/mK]	242.37	304.84	582.42					
<i>C</i> 1	2.0620	2.3273	8.1524					

Table 3-2 計算条件ごとの pure, C1

HBR	10	15	20	30	40	50
初期条件(a)	227.67		187.73	179.68	171.25	
初期条件(b)		172.49	142.17	144.03	144.58	160.27
初期条件(c)						

Table 3-3 HBR 変化時における SWNT 熱伝導率 [W/mK]の変化

HBR	60	70	80	90	100
初期条件(a)					
初期条件(b)	174.23	161.89	172.59		
初期条件(c)			181.50	199.08	223.46



Fig.3-8 HBR 変化時における SWNT 熱伝導率の変化

3.4 考察

前節 Fig.3-7 で示されているように,¹³C 同位体の混入によるフォノンの散乱を仮定して導き出 された半経験式

$$A = \sqrt{\frac{12}{12(1-x) + 13x}} \cdot \frac{\lambda_{pure}}{C_1 \cdot x(1-x) + 1}$$
(3.3, 再揭)

により, ¹³C の混入が SWNT 熱伝導率の低下に及ぼす影響を表現できる.以下でこの式の導出過 程について説明する.

同位体割合による熱伝導率低下割合について,下記のように考えた. SWNTの軸方向(これを z 軸方向と定義する)に温度勾配 $\frac{dT}{dz}$ が存在する時,熱流束Qはフーリエの式により

$$Q = \kappa_p \cdot \left(\frac{dT}{dz}\right) \tag{3.4}$$

と表される.ここで比例定数 。はフォノン熱伝導度であり,

$$\kappa_p = \frac{1}{3} v_p l_p C_{vp} \tag{3.5}$$

と書ける.ただし, v_p はフォノンの速度, I_p はフォノンの平均自由行程(mean free path), C_{vp} は単位体積あたりの格子比熱である.フォノンが*i*種存在する時,SWNTの熱伝導率 λ は

$$\lambda = \sum_{i} \kappa_{pi} = \sum_{i} v_{pi} l_{pi} C_{vpi}$$
(3.6)

と書ける.ここで,フォノンの平均自由行程および単位体積あたりの格子比熱がフォノンの種類 によらないとすると,

$$\lambda = \frac{1}{3} l_p C_{vp} \cdot \sum_i v_{pi} \tag{3.7}$$

と書ける.この式において,¹²C と¹³C の混合比に依存する項は *l*_pである. ここで *l*_pは,

(i) *I_{pv}*:フォノン同士の衝突による散乱による項

(ii) *I_{pImp}*:不純物による散乱による項(同位体による散乱)に分けられ,3者間の関係は,

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_{pv}} + \frac{1}{l_{p \, \text{Im} \, p}} \tag{3.8}$$

のように書ける.

ここで右辺第1項はフォノン同士の衝突確率を表すものであり,右辺第2項はフォノンと不純物の衝突確率を表すものである.その他,境界散乱による項や自由電子との衝突による散乱などの項を個別に考えることもあるが,ここでは省略した.フォノン同士の衝突確率は系の温度と系

自身のサイズに依存する関数と考えることができるため,これを $f_1(l,T)$ とおく.またフォノンと 不純物の衝突確率は,SWNT内の ¹³Cの存在比を x(0 x 1)とすると,x(1 - x)に比例すると考 えられる.なお実際の結晶構造内には様々な波長を有するフォノンが存在するため,フォノンの 散乱は結晶を構成する主要粒子(すなわち ¹²C)に隣接する不純物のみによって起こるものでは ないが,簡単のために ¹²C に隣接する不純物の影響のみを考慮している.

フォノンと不純物の衝突確率を $C_0 \cdot x(1-x)$ とおき(C_0 は定数), これを用いて式(3.8)を書き 直すと

$$\frac{1}{l_p} = f_1(l,T) + C_0 \cdot x(1-x)$$
(3.9)

と書ける.したがって

$$l_p = \frac{1}{f_1(l,T) + C_0 \cdot x(1-x)}$$
(3.10)

となり,これを式(3.7)に代入して

$$\lambda = \frac{1}{3}C_{vp} \cdot \sum_{i} v_{pi} \cdot \frac{1}{f_1(l,T) + C_0 \cdot x(1-x)}$$
(3.11)

となる.さて,ここで仮に x=0 だとすると,この時の熱伝導率 は, 12 Cのみで構成される SWNTの熱伝導率 $_{pure}$ と等しくなるはずである.これを式で表すと,

$$\lambda_{pure} = \frac{1}{3} C_{vp} \cdot \sum_{i} v_{pi} \cdot \frac{1}{f_1(l,T)}$$
(3.12)

となる.これより f1(1,T)は

$$f_1(l,T) = \frac{C_{vp} \cdot \sum_i v_{pi}}{3 \cdot \lambda_{pure}}$$
(3.13)

となり,これを式(3.10)に代入して整理することで,

$$\lambda = \frac{\lambda_{pure}}{3 \cdot \lambda_{pure} \cdot C_0 \cdot x(1-x) + 1}$$
(3.14)

を得る.ここで新たに定数 C1を

$$C_1 \equiv 3 \cdot \lambda_{pure} \cdot C_0 \tag{3.15}$$

と定義して式 (3.14) に代入し, さらに粒子質量が *m* 倍になると熱伝導率が $\frac{1}{\sqrt{m}}$ 倍になることを 考慮した項を加えて, 熱伝導率 は最終的に式 (3.3)の形で表される.この式において係数 C_1 は, ¹³C 同位体の混入が SWNT 熱伝導率の低下に及ぼす影響の強さを表している.

Fig.3-7 からわかるように,天然同位体分布の場合のように¹³C を 1%程度加えた場合の熱伝導 率低下はさほど大きくない.式(3.8)の性質より,同位体による散乱効果と比較してその他の散 乱効果が大きい場合には,1%程度の同位体効果は無視しうる程度となるが,その他のフォノン散 乱が小さくなり,フォノンの平均自由行程が大きくなった場合,つまり,熱伝導率が大きくなる 場合には,同位体効果は極めて重要な役割を示すと考えられる.Table 3-2 に示されている結果も この考察と一致している.

本計算では,ナノチューブ長さが 50~100nm と比較的短いものを用いているために,熱伝導 率の絶対値は 100K の場合であっても比較的小さいが,ナノチューブ長さが大きくなり,熱伝導 率の絶対値が大きくなった場合には,ダイヤモンドの場合と同様に同位体効果が卓越するような 状況にもなりうると考えられる.

次に,Hetero-Bond Ratio(HBR)が熱伝導率に及ぼす影響について考察する.前掲の Fig.3-4, Fig.3-8からわかるように,等しいHBRであってもどの初期状態から座標を作成したによって¹³C の配置は大きく異なり,したがって計算される熱伝導率の値も異なってくる.そこで¹³C 同位体 の混ざり具合を評価するために,HBR に加えて新たなパラメータの導入を試みた.具体的には, ボンドで繋がれている一繋ぎの¹²C,¹³C を SWNT 内のクラスタと定義し,SWNT 内のクラスタ のサイズが熱伝導率に及ぼす影響について考察した.

それぞれの計算で用いた系について,SWNT 内クラスタのサイズ分布を取った結果を Fig.3-9 に示す.ここで注目したいのは HBR=20~40 における,初期条件(a)から作成した座標と初期条 件(b)から作成した座標の分布の差である.初期条件(b)から作成した座標内には 30~120 個程度 の分子からなるクラスタが多く存在しているのに対し,初期座標(a)から作成した座標内にはそれ が殆ど見られない.初期座標(b)から作成した系の方が初期座標(a)から作成した系に比べて低い熱 伝導率を示していることから考えると,これら 30~120 分子からなるクラスタが熱伝導を大きく



Fig.3-9 SWNT 内クラスタのサイズ分布

妨げていると考えられる.

ここで SWNT 熱伝導について,再度フォノン伝搬の観点に立って考える.前述の通り,SWNT は単位胞内に含まれる原子数の3倍のフォノンモードを有する.今回計算に用いた(5,5)の場合理 論上60のフォノンモードを有することになるが,これらが全て熱伝導に対して等しく寄与してい るわけではなく,実際には熱伝導に対して支配的なフォノンとそうでないフォノンが存在してい る.SWNT については一般的に,半径方向の振動を表すフォノンモード(Radial Breathing Mode, Fig.3-10(a)参照)に代表されるような中程度の振動数を持つフォノンが熱伝導に対して支配的で あると言われている.先の結果から考えるに,30~120分子からなるSWNTのクラスタは RBM に対応する波長(波数表記で300~700cm⁻¹程度)を有するフォノンを強く散乱させていると考え られる.そこで,以下の3つの条件下においてフォノンの状態密度を計算した.

- (a) 純粋な¹²C からなる SWNT
- (b) ${}^{13}C$ Ratio = 50% , HBR = 20% (from initial condition (a))
- (c) ${}^{13}C$ Ratio = 50% , HBR = 20% (from initial condition (b))

結果を Fig.3-10(次頁,次々頁)に示す.(a),(b),(c)はそれぞれ円周方向,軸方向,半径方向の 振動に対応しており,(d)は特に RBM に対応する波長域での半径方向の振動成分を比較している. これを見る限りでは,初期条件(a)から作成した系の振動に含まれている振動成分が初期条件(b) から作成した系の振動に含まれていない,という現象はあまり見られず,逆に全体的に初期条件 (b)から作成した系の方がピークが鋭く出ている.即ち,初期条件(b)から作成した系の方がフォノ ンの振動数が特定のピークに偏っていると言える.この傾向と,初期条件(b)から作成した系の方 が低い熱伝導率を示したことをあわせて考えると,

- ・特定の振動数のフォノンが熱伝導を阻害する効果を有している
- ・熱伝導には特定の振動数のフォノンの存在だけでなく,ある程度広い振動数域に渡るフォノンの分布が必要となる

といった可能性が考えられる.



Fig.3-10 Density of States of phonon

第4章 構造の異なる SWNT 接続面における界面熱抵抗

4.1 計算の目的

高い熱伝導率をはじめとして, SWNT が大いに興味深い伝熱特性を有していることは前に述べ た通りである.ここで実際に熱デバイスとして SWNT を用いていくにあたり,前章で述べたよう な熱伝導率と並んで重要な意味を持つのが熱抵抗である.例えば, SWNT がバンドル構造を成す 際の隣り合う SWNT の面間における界面熱抵抗については分子動力学をもちいて計算が行われ ており²⁵⁾, 10-⁸[(m²·K)/W]程度のオーダーであることが明らかになっている.

一方,熱抵抗の存在が考えられるのは SWNT の面間だけではない.単一の SWNT 内でも構造 が異なる部位があれば,構造間の境界面においてフォノンの散乱が起き,熱抵抗が生じることが 予測される.例えば,前節で HBR 変化時の初期条件として用いた,¹²C からなる SWNT と¹³C からなる SWNT を接合した系に温度勾配をかけると,SWNT の接合面において熱抵抗による温 度ジャンプが生じる事が確認されている(Fig.4-1).フォノンの散乱は接続面を挟んだ両側の構造 が有するフォノンモードの違いに由来するものであるから,同位体を接続した時だけでなく,カ イラリティが異なる SWNT を接続した際にも同じように接続面に熱抵抗が生じると予測される.

本章では SWNT 接続時の接続面における熱抵抗について,分子動力学シミュレーションを用いてさらに検証を加えることを目的とした.



Fig. 4-1 SWNT 接続面熱抵抗による温度ジャンプ

4.2 計算条件

4.2.1 SWNT 接続方法

本計算では SWNT 接続方法として,2種類の方法を採用した.以下でそれについて説明する. なお2種類の接続方法の名称については一般的なものではなく,研究の上で便宜的に命名したものである.

(a) Standard junction

異なるカイラルベクトル $\vec{C}_5 = (n_5, m_5)$, $\vec{C}_7 = (n_7, m_7)$ をもつ2本のSWNTは,2本のSWNTの カイラリティより形状が一意に決定される接続部によって接続される²⁶⁾.

Fig.4-2(a)は, (5,5)SWNT, (6,6)SWNT と, その接続部をグラフェンシート上に表したもので ある.図中央の台形の部分が接続部であり,その形状はジャンクションベクトル $\vec{j} = (j_1, j_2)$ および これを 60°回転した $\mathbf{R}\vec{j} = (j_1 + j_2, -j_1)$ によって決定される. $\vec{j} \ge \vec{C}_5$ および \vec{C}_7 の間には以下に示す ような関係がある.

$$j_1 = n_5 + m_5 - n_7 - m_7$$

$$j_2 = n_7 - n_5$$
(4.1)

図に示した $\vec{C}_5 = (5,5)$, $\vec{C}_7 = (6,6)$ の場合, $\vec{j} = (2,-1)$, $\mathbf{R}\vec{j} = (1,-2)$ となる.このようにして作成された系を,点Aと点B,点Cと点Dが重なるように巻くことで,2本のSWNTをスムーズに接続した系が作成される.この系は五員環および七員環をそれぞれ1つずつ含んでいる(Fig.4-2(b). 青色で示してあるのが七員環,赤色で示してあるのが五員環).本計算においては主にこちらの接続方法を用いている.





Fig.4-2 Standard junction

(b)完成図

(b) Isotropic junction

zigzag 型ナノチューブ(*2m,0*)と armchair 型ナノチューブ(*m,m*)はともに螺旋構造を持たず,円 周上に位置する原子の数が等しい.ゆえに,この2種は特に接続部を設けることなく等方的に接 続することが可能である(Fig.4-3).この時,接続面上には五員環と七員環がともに*m*個ずつ現れる.

本研究においては上記の計算方法を用いて,以下の初期配置を生成した.

- (a) (5,5) (1.1)(*l*=6,7,8,10)(b) (*m*,*m*) (*m*+1,*m*+1)(*m*=5,6,7,8)(c) (2*n*,0) (*n*,*n*)(n=6,8, 2 種類の接続方法で)
- (d) (8,2) (9,3)

なお全ての系について,接合部を挟む両側の SWNT の長さは約 25nm とし,両端を固定して Langevin 法による温度制御を施している.制御温度は低温端が 290K,高温端が 310K である.

4.2.2 **界面熱抵抗の算出**

第3章での計算と同じく,全ての計算において,1.0nsの緩和計算を行った後で3.0nsの計算 時間をとっている.計算時間内におけるSWNT各原子の平均温度より,ナノチューブ軸方向に一 様な温度勾配 dT/dz が求められ,ここから界面における温度ジャンプ T が算出される(Fig.4-1 参照).SWNTを流れる熱流束 q についても,第3章と同様に求められる.本計算ではこれらを 以下の式(4.2)に代入して,SWNTの界面熱抵抗 Rを求めた.(T_h = 高温側の界面温度, T_c = 低 温側の界面温度)

$$R = \frac{\Delta T}{q} = \frac{T_h - T_c}{Q/A} \tag{4.2}$$

なお熱流束 qの導出の際に用いる SWNT 断面積 A にも,第3章と同じく SWNT がバンドルとして三角格子に整列したときの1本あたりに占有する六角形部分面積を用いている.



Fig.4-3 Isotropic junction

4.3 計算結果

計算された界面熱抵抗 *R*を Table 4-1 に示す .系における 2本の SWNT の系の差も併せて記す. また Fig.4-3(次頁)は,初期条件(a),(b)による結果をまとめたものである.

Table 4-1 SWNT 径の差および界面熱抵抗 Rの値

(a) (5,5) (*l,l*) 系

系	(5,5) (6,6)	(5,5) (7,7)	(5,5) (8,8)	(5,5) (10,10)
SWNT 径の差[]	1.387	2.773	4.160	6.933
$R [\times 10^{-11} (\text{m}^{2} \cdot \text{K})/\text{W}]$	0.933	1.589	1.435	2.438

(b) (*m*,*m*) (*m*+1,*m*+1) 系

系	(5,5) (6,6)	(6,6) (7,7)	(7,7) (8,8)	(8,8) (9,9)
SWNT 径の差[]	1.387	1.387	1.387	1.387
$R [\times 10^{-11} (\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}]$	0.933	0.777	0.791	1.177

(c) (2*n*,0) (*n*,*n*) 系

ب	(12,0) (6,6)		(16,0) (8,8)	
が	Standard	Isotropic	Standard	Isotropic
SWNT 径の差[]	1.287	1.287	1.716	1.716
$R [\times 10^{-11} (\text{m}^{2} \cdot \text{K})/\text{W}]$	1.577	4.154	0.960	5.990

(d) (8,2) (9,3)

系	(8,2) (9,3)
SWNT 径の差[]	1.322
$R [\times 10^{-11} (\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}]$	1.143



4.4 考察

計算によって得られた界面熱抵抗 R は全て 10⁻¹¹[(m²·K)/W]程度の値となった.これは SWNT バンドル界面における熱抵抗(約 10⁻⁸[(m²·K)/W])と比較すると 1000 分の 1 の大きさである.構造 の異なる SWNT の接続面における熱抵抗は,バンドル界面間の熱抵抗に比べて極めて小さいと言 える.

次に,接続部形状による界面熱抵抗 R の違いについて考察する.Fig.4-3 にも表れているよう に,(5,5) (*I*,*I*)系においては Iが大きくなる(=系内の 2 本の SWNT の差が大きくなる)につれて 明確な Rの増加傾向が表れたのに対して,(*m*,*m*) (*m*+1,*m*+1)系においては *m*を大きくしても Rの値にさほどの変化は現れず,緩やかな増加傾向を示すのみである.即ち,系内に含まれる 2 本 の SWNT の系の差が Rに大きな影響を及ぼす一方で,SWNT の絶対的なサイズ自体は Rにあま り大きな影響を及ぼさないと考えられる.

(5,5) (1,1)系においては系の差が大きくなるほど R も大きくなる傾向が見られたが, これが一般的な傾向でないのは(12,0)-(6,6)の結果を見れば明らかである.(12,0)-(6,6)は(5,5)-(6,6)よりも2本の SWNTの系の差が小さいにもかかわらず, これより大きな R を記録している. Rの決定には単に2本の SWNTの系の差のみならず, 接続部の形状が大きく影響してくると考えられる.

4.2.1 節で述べたように, Standard junction における SWNT 接続部の形状はジャンクション ベクトルjによって一意に決定される.本研究で用いた全ての系についてのjを Table 4-2 に示す. (5,5) (l,l,系ではjが全て一次従属の関係となっている.即ち,接続部の螺旋構造が等しいという ことである.2本の SWNT の螺旋構造が等しく,接続部の螺旋構造も等しいということは,(5,5) - (l,l,系は全て同様な接続形状を有しているということである(次頁 Fig.4-4 参照).この時jの違い は接続部のサイズの違いに対応し,それはそのまま2本の SWNT の径の差に直結する.(5,5) (l,l) 系において Rが SWNT の径の差に対して単調増加の傾向を示したが,これは接続部のカイラル 角が等しいという条件下において,接続部のサイズの違いによって表れたものとして説明できる.

ここで SWNT 接続部の形状を違いを定量的に評価するために,新たなパラメータとしてねじれ 角(dihedral angle)²⁶⁾を導入する.以下でその定義について説明する.

Fig.4-5(次頁)に示すように, Standard junction によって接続された系は一般的に, 2本の SWNT の中心軸をそれぞれ含む2枚の平面からなり, 2平面の交線が接続部に相当する円錐の軸となっ

系	$\vec{j} = (j_1, j_2)$	系	$\vec{j} = (j_1, j_2)$
(5,5) - (6,6)	(2, -1)	(5,5) – (7,7)	(4, -2)
(5,5) - (8,8)	(6, -3)	(5,5) - (10,10)	(10, -5)
(6,6) - (7,7)	(2, -1)	(7,7) - (8,8)	(2, -1)
(8,8) - (9,9)	(2, -1)	(8,2) - (9,3)	(2, -1)
(6,6) - (12,0)	(0, -6)	(8,8) - (16,0)	(0, -8)

Table 4-2 Standard junction における接続部のジャンクションベクトルj



Fig.4-4 (5,5) (1.1)系の接続形状

ている.ここで2平面がなす角 φ をねじれ角と定義する.ねじれ角 φ の大きさは以下の式(4.3)によって求められる.

$$\varphi = 6\Phi$$

$$\cos \Phi = \frac{\left|\vec{C}_{5}\right|^{2} + \left|\vec{C}_{7}\right|^{2} - \left|\vec{j}\right|^{2}}{2\left|\vec{C}_{5}\right| \cdot \left|\vec{C}_{7}\right|}$$

(4.3)

ここで φ はグラフェンシート上における各 SWNT の一端と,接続部に相当する円錐の頂点を結ん だ角 c (Fig.4-5 中 BOD)である.式(4.3)より,2本の SWNT のカイラリティからねじれ角 φ が 一意に定まる.

本研究で用いた系に対して φ を求めると,(5,5) (*l*,*l*)系および(*m*,*m*) (*m*+1,*m*+1)系については 全て φ =0°となり,(2*n*,0) (*n*,*n*)系は φ =180°,(8,2)-(9,3)は φ =18.027°となる.先に(5,5)-(*l*,*l*) 系は接続形状が全て等しいと述べたが,これはねじれ角 φ が等しいという事実からも説明できる.



Fig.4-5 ねじれ角(dihedral angle)の定義²⁶⁾

Table4-2 に示したように,(8,2)-(9,3)における j は(2,-1)となり,(*m,m*) (*m+1,m+1*)系の場合に 等しく,また系の差についても(*m,m*) (*m+1,m+1*)系ときわめて近い値を示している.にもかか わらず,*R*はほぼ同じ絶対サイズをもつ(5,5)-(6,6),(6,6)-(7,7)あたりと比較するとかなり大きい. この差はねじれ角 φ の違い,すなわち接続形状の違いに由来するものと考えられる.(5,5)-(6,6), (12,0)-(6,6),(8,2)-(9,3)の3つを比較して考えると,2本の SWNTの系の差がほぼ等しい場合はね じれ角 φ が大きいほど *R* が大きくなっていると言える(Fig.4-6).フォノン熱伝導はバリスティッ クな伝導であるため,形状の急峻な変化がより大きなフォノンの散乱を引き起こしていると考え られる.形状の急峻な変化がより大きなフォノンの散乱を引き起こしていると考え られる.形状の急峻な変化がより大きなフォノンの散乱を引き起こしているとと考え くることで熱抵抗の増大が説明できる.殊に,standard junction ではフォノンが六角格子上を経 て接続部を通過できるパスが存在するのに対し,isotropic junction においては全方位的に五員環 と七員環が配置されているため,接続面においてかならず結晶構造の不完全性が生じることとな る.このことが特に大きなフォノンの散乱をもたらしていると考えられる.



45

第5章 より現実的な温度制御モデル

5.1 計算の目的

SWNT の熱伝導率をはじめとした伝熱特性について,分子動力学を用いた解析が盛んに行われ ているのは本論文の序論においても述べた通りだが,近年実際の実験分野においても MWNT を はじめとするカーボンナノチューブの熱伝導率の測定が試みられている.実際の実験で用いられ ている実験系の例を Fig.5-1 に示す.2 枚の異なる基板間に橋をかけるように MWNT を渡し,そ れぞれの基板を異なる温度に制御することによって MWNT 両端に温度差を設け,熱伝導率の計 測を行っている.この時,試料である MWNT と温度制御部は当然別の分子となる.したがって MNWT と制御部の間の熱の授受はファンデルワールス力に基づく相互作用によるものであるは ずである.これは格子振動を基本原理とする SWNT 内部の熱伝導とはメカニズムを異にするもの である.しかしながらこれまでの分子動力学法を用いた計算においては,Langevin 法を中心に単 一の SWNT の両端を温度制御部として温度勾配を設けて熱伝導率の計算を行ってきた.

一方,前章第1節でも述べたように,SWNTがバンドルを形成した時のバンドル界面における 熱伝達の研究が最近少しずつ始められている.バンドル界面間の熱伝達はファンデルワールス力 による相互作用によるものであり,これは実際の実験における温度制御部と試料の間の熱の授受 に近いメカニズムを有している.従って,SWNTの面間における熱伝達に基づいた温度制御モデ ルを用いることにより,より実際の値に近い熱伝導率の算出が期待できる.

本章では従来の Langevin 法を用いた温度制御に代わり,ファンデルワールス力による熱伝達 によって SWNT に温度勾配を設ける新規の温度制御モデルを提案している.また実際にこのモデ ルを用いて SWNT の熱伝導率の計算を行い,従来の Langevin 法による温度制御モデルでの結果 との比較を行った.



Fig.5-1 実際の MWNT 熱伝導率測定系²⁷⁾

5.2 計算条件

5.2.1 初期配置

熱伝導率を測定する系としては(5,5)SWNT を用いた.長さは約 50nm (分子数=4000)となっている.この(5,5)の両端に,長さ 2.5nm の(10,10)SWNT を被せて計算系とした(Fig.5-2).2 つの (10,10)が温度制御部となる.温度制御については次節で詳しく述べる.(10,10)はそれぞれ片端のみを固定した.(5,5)には特に固定分子を設けていないが,被せてある(10,10)との間にファンデルワールス力による引力が生じるため,実際にはファンデルワールス力で自然に固定している形になる.SWNT の熱伝導率の算出法は全て第 3 章と同一である.

5.2.2 温度制御

系全体を 300K で 0.1ns 緩和させた後,高温側の(10,10)SWNT 全体を 350K,低温側の (10,10)SWNT 全体を 250K に制御した.温度制御には速度スケーリング法を用いている. (10,10)SWNT と(5,5)SWNT の間にはファンデルワールス力による相互作用が生じ,エネルギー の授受が行われる.第2章でも述べたように,ファンデルワールス力による相互作用は Lennerd-Jones ポテンシャル(式(5.1),式(2.12)と同一)を用いて表している.

 $\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$ (5.1)

実際の熱伝導率はフーリエの式を用いて導出している.(式(5.2),式(3.2)と同一,次頁)



Fig.5-2 初期配置

$$q = -\lambda \frac{dT}{dz} \tag{5.2}$$

これに熱流束 *q* と温度勾配 *dT/dz* を代入するわけであるが , の信頼性を考えるとこれらの値は なるべく大きく取ることが望ましい . SWNT の熱伝導率は通常熱流束や温度勾配にはよらないの で , 温度勾配を大きく取ればそれに比例して熱流束も大きくなるはずである . 温度勾配を大きく とるには , (10,10)と(5,5)の間の相互作用をより大きくすればよい . 本計算では以上の考えに基づ き , Lennerd-Jones ポテンシャルの深さを支配するパラメータである *ac*を試験的に 10 倍 , 100 倍と変化させての計算を試みた .

実際の計算に先立ち,このモデルでどの程度の温度勾配,熱流束が得られるかについての試算 を行った.まず(10,10)と(5,5)の間の界面熱抵抗値を を1倍・10倍・100倍と変化させて計算し, Table 5-1の結果を得た. が増大するにつれ相互作用が増し,抵抗が小さくなっている.

接触面積 A で接している面間に熱抵抗による温度ジャンプ Tがあり, Qのエネルギーの授受がある.この時,これらの量と界面熱抵抗 Rの間の関係は

$$R = \frac{\Delta T}{q_m} = \frac{\Delta T}{Q/A} \tag{5.3}$$

のように書けることは前章にて既に述べた.(*q_m* は単位面積あたりのエネルギー授受)前章ではこれを *R*を求めるために用いたが,ここではこの式に先程求めた *R*と接触面積 *A*,想定される温度 ジャンプ Tを代入してエネルギーの授受 *Q*を求める.このようにして求められた *Q*を SWNT 断面積で割って熱流束 *q*を算出し,この *q*と想定される熱伝導率 とをフーリエの式に代入する ことで温度勾配が求められる.

本計算においては *A*=5.48×10⁻¹⁸[m²], *T*=50[K], =242.37[W/mK]とし,これらと先に求めた *R*とを用いて, が通常時,10倍時,100倍時のそれぞれについて想定される熱流束,温度勾配 を算出した.結果を Table 5-2に記す.なお Langevin 法で同じ系を計算した場合,熱流束 *q* は 40~45[GW/m²],温度勾配 *dT/dz*は1.6~1.9×10⁻²[K/]となる.

	界面熱抵抗[(m ² •K)/W]		
通常	6.77 × 10 ⁻⁸		
10 倍	1.21 × 10 ⁻⁸		
100 倍	4.54×10^{-9}		

Table 5-1 (5,5)-(10,10)面間における界面熱抵抗

Table 5-2 熱流束 q, 温度勾配 dT/dz試算

	q[GW/m ²]	<i>dT/dz</i> [K/]
通常	4.337	1.805×10^{-3}
10 倍	24.484	1.010×10^{-2}
100 倍	65.274	2.693 × 10 ⁻²

5.3 計算結果

算出された熱流束 q, 温度勾配 dT/dz, 熱伝導率 の値を Table 5-3 に記す.また,計算によっ て得られた温度勾配のグラフを Fig.5-3~5-5 に示す.図中赤で示してあるのが低温側の(10,10), 青で示してあるのが高温側の(10,10)である.

Table 5-3 熱流束 q, 温度勾配 dT/dz, 熱伝導率 の計算結果

ポテンシャル	q[GW/m ²]	<i>dT/dz</i> [K/]	[W/mK]
通常	3.873	1.954×10^{-3}	198.20
10 倍	22.093	1.242×10^{-2}	177.88
100 倍	70.698	2.564×10^{-2}	275.73



Fig.5-3 SWNT の温度勾配(通常の L-J Potential)



5.4 考察

算出された値は熱流束 q, 温度勾配 dT/dz の双方ともに, 試算により得られた値とよく一致し ており,モデルは妥当だったと言える.また当初の目的通り, Lennerd-Jones ポテンシャルの を大きくすることでより大きな熱流束および温度勾配を得ることができたが, を100 倍にした 系において,温度制御部付近に温度ジャンプが現れた(Fig.5-5).当該部付近の原子を可視化した ものが Fig.5-6 である.ファンデルワールス力が強くなったことにより,(10,10)との接触部にお いて(5,5)が強い拘束を受けており,RBM を中心とする振動が阻害されている.また接触していな い部分と比較して SWNT の系自体も若干狭くなっている.前章の考察においても述べたように, このような形状の変化が見られる部分ではフォノンの散乱が起こりやすい.ゆえに Fig.5-5 に見 られるような温度ジャンプが生じたものと思われる.現実の実験でこのような温度ジャンプが生 じることは考えにくく, q や dT/dz が小さい時とは別の意味で計算の信頼性に疑問が生じる. Langevin 法による制御の際の q や dT/dz との比較からも, は 10 倍かそれより若干大きい程度 が妥当だと考えられる.

また,この系により算出された SWNT の熱伝導率は,従来の Langevin 法による温度制御をかけた際の結果と比較してもさほど大きなずれは見られなかった.長さ 25nm 程度の短い系では熱 伝導率のばらつきが極めて大きいことを考慮に入れると,2 つの温度制御での結果はほぼ一致し たと考えられる.従って,本研究で用いた Langevin 法による温度制御は十分に現実的であると いえる.しかし,Langevin 法を用いた場合に生じる温度ジャンプなど,温度制御の境界部におけ る解決すべき問題はまだ多く残っており,モデルの改良が必要である.また,系サイズが大きく なった場合や,第4章のように系の形状が若干複雑になった場合,本章で提案したモデルがどの 程度適用できるかということもまた興味深く,今後の課題として挙げられる.



Fig.5-6 (10,10)による(5,5)の拘束(×100)

第6章 結論

本研究では分子動力学シミュレーションを用いて SWNT の伝熱特性について研究を行い,以下のような結果を得た.

- SWNT に同位体が混入した際の熱伝導率の低下について予測計算を行い,¹³C の混入比の影響を不純物によるフォノン散乱に基づく式によって定量的に説明した.また¹³C 混入比が等しい場合における¹³C の混ざり具合の影響についても,SWNT内のクラスタサイズに着目することである程度定量的な知見を得た.
- SWNT 接続面における界面熱抵抗の存在を示し、その計算手法を提案した.また実際に計算 を行い、界面熱抵抗の値自体は SWNT バンドル面間における界面熱抵抗よりもはるかに小さ いことを示した.また熱抵抗値の決定に関しては、ねじれ角で表されるような接続部の形状 が最も支配的で、それに次いで接続部のサイズが大きな影響を持つことを示した。
- 従来の Langevin 法による温度制御モデルに代わり,より実際の実験系に近い温度制御モデ ルを提案した.また実際にその系を用いて熱伝導率の計算を行い,Langevin 法に基づく温度 制御の妥当性を示した.

参考文献

- 1) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., Nature, 318(1985), 162.
- 2) Iijima, S., Nature, 354 (1991), 56.
- 3) Iijima, S., and Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603.
- Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., and Beyers, R., *Nature*, 363 (1993), 605.
- 5) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002), 229-234.
- 6) Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., and Zettl, A., Phys. Rev. B, 59-4 (1999), R2514-R2516.
- 7) Hone, J., Llaguno, M. C., Nemes, N. M., Johnson, A. T., Fischer, J. E., Walters, D. A., Casavant, M. J., Schmidt, J., and Smalley, R. E., *Appl. Phys. Lett.*, **77**-5(2000), 666-668.
- Shi, L., Plyasunov, S., Bachtold, A., McEuen, P. L., and Majumdar, A., *Appl.Phys. Lett.*, 77-26 (2000), 4295-4297.
- 9) Berber, S., Kwon, Y.-K., and Tomanek, D., Phys. Rev. Lett., 84-20 (2000),4613-4616.
- 10) Che, J., Cagin, T., and Goddard, W. A., III, Nanotechnology, 11-2 (2000), 65-69.
- 11) Osman, M. A., and Srivastava, D., Nanotechnology, 12-1 (2001), 21-24.
- 12) Chen, G., "Thermal conductivity andballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices," *Phys. Rev. B*, **57**-23(1998), 14958-14973.
- 13) 松本充弘・小宮山優・牧野俊郎・若林英信:固体界面での熱抵抗の分子シミュレーション,第13回計算力学講演会 (2000), 387-388.
- 14) S. Maruyama, Physica B, 323 (2002), 193-195.
- 15) S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., 7-1 (2003), 41-50.
- 16) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎, コロナ社, 1998.
- 17) Brenner, D. W., Phys. Rev. B, 42-15 (1990), 9458-9471.
- 18) Tersoff, J., Phys. Rev. Lett., 56-6 (1986) 632-635.
- 19) 山口康隆:フラーレン生成機構に関する分子動力学シミュレーション,東京大学学位論文,
 1999.
- 20) Allen, M. P., and Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, 1987.
- 21) 岡田勲,大澤映二:分子シミュレーション入門,海文堂,1989.
- 22) Tully, J. C., J. Chem. Phys., 73-4 (1980), 1975-1985.
- 23) Blämer, J., and Beylich, A. E., Proc 20t h Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 1997, 392-397.
- 24) A.Sparavigna, Phys. Rev. B, 65, 064305(2002).
- 25) 丸山茂夫・五十嵐康弘・谷口祐規・澁田靖:単層カーボンナノチューブの接触熱抵抗,熱工 学コンファレンス,2003.
- 26) R.Saito et al., Phys. Rev. B 53, 2044(1996).
- 27) P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, Phys. Rev. Lett., 87-21 (2001) 215502.

謝辞

私が丸山研を初めて訪れたのは学部3年の冬,機械工学ゼミナールの講義においてでした.当 時の私にとって丸山研は第15志望の研究室で,ゼミで丸山研への配属が決まった時には「一体ど うして自分はここに回されてしまったのだろう」と思ったものですが,以後卒論も修論もこの研 究室で書いてしまうのですから世の中わからないものです.今にして見れば,丸山研の自由奔放 でフランクな雰囲気が私の性格に合っていたのでしょう.偶然の出会いから3年にわたるお付き 合いとなりましたが,この研究室で3年間を過ごせて良かったと思っております.

本論文の作成にあたり,非常に多くの方にお世話になりました.

3 年もの長きにわたり指導教官としてお世話になった丸山助教授にはいくら感謝しても感謝し きれません.卒論ではピーポッド,修論ではフォノン熱伝導と,雲をつかむような話の連続で理 論付けに苦しんでばかりでしたが,その都度「何を言ったっていいんだよ,他には誰もやってな いんだから」と笑い飛ばす先生には大いに勇気付けられました.マイペースではあるが抜けて勤 勉なわけでもなく,そのくせ小心な私がここまで辿り着けたのは先生のご指導のおかげです.本 当にありがとうございました.

庄司教授には研究会などで丸山先生とは違った角度から貴重アドバイスをいただき,ありがと うございました.名前を覚えていただけたかどうかが気になります.渡辺誠助手,井上満助手, そして研究室の紅一点である渡辺美和子秘書には研究室を陰から支えていただきました.ありが とうございました.

FT 班班長の修平さん,実は物凄い知識と技術の持ち主なのに,普段全くそれを感じさせない 飄々とした研究スタイルが素敵でした.広島でもお元気で.お子さんが生まれたら是非わが社の 商品を買ってあげてください.DJ SHIBUTA こと澁田さんには学部の時から本当に色々とお世話 になりました.遂にはフランスにまで行っていただいたりして,本当にすいません.京都に来る 時にはご一報ください.京都暮らしの先輩として,何か美味しいものでも教えていただけると嬉 しいです.村上さんの誰よりも早く研究室に来て最後に帰っていく研究姿勢には頭が下がります. この1年半で,村上さんより早く登校したことは遂になかったように思います.お体を大切にし ながら,今後もバリバリ成果を出し続けてください.チ足さんにはゼミからずっと(主にカント リーマアムなどで)お世話になりました.「こいつやる気ねーな」という第一印象は少しは改善さ れたでしょうか?3年間ずっと弄られキャラとして不動の地位を保っていましたが,ものすごい 努力の人だと実は密かに尊敬してました.小さな大研究者となることをお祈りしております.つ いでにいい出会いがあることもお祈りしております.Erickは去年の秋丸山研に来て以来,もの すごい速さで丸山研になじんでいったのが印象的でした.平均的な日本人よりもよっぽど日本の ことを良く知っていると思います.研究でも日本語でもエキスパートを目指してください.

また,私より早く課程を修了されて現在は研究室におりませんが,多大なお力添えをいただき ました山口さん,達人こと木村さん,崔さん,手島さんにも感謝の意を表します.ありがとうご ざいました.

宮内君はゼミから一緒だったはずなのに、気が付けば学年が1つ上でした、不思議です、どこ で人生が変わったのかと首を傾げながらも素晴らしい成果を出し続ける姿には圧倒されます、研 究者としてでっかいことを成し遂げる日を楽しみに待っています.tetsu こと小川君とはいつも2 人で馬鹿なことばかりやっていた記憶しかありません.実は数学の達人というギャップがイイ味 を出してました.毎週ジャンプくれてありがとう.と一通り誉めたり感謝したりしたので,私が 東京に戻ってきた時には是非渋谷じこみの夜遊びテクニックでもてなしてください.丹下大先生 の豊富な知識と筋の通ったものの考え方は正直同じ学年とは思えないほどでした.きっと松本研 でも素晴らしい仕事ができると思います.最終的には関東魚京大学の教授を目指して頑張ってく ださい .(東レ京セラ大学でもいいです .) コーヒーごちそうさまでした . 長身の湯浅君とは狭い 通路を挟んで背中合わせに座っていたので、なにげに話す機会が多かったように思います、どこ かおかしな人が多かった M2 の中で一番まともな人だったと思っています.またファイアハウス でも行きましょう、石川君とも学部時代から3年間の付き合いでした、表面的にはいやいやまあ まあ言っててちょっとリアクションが面白い程度の人なんですが , 飲ませると研究室―エロくな る豹変ぶりが素敵でした .数々の名言は忘れません .PC なのかナンパなのか株なのかわかりませ んが,己が信じる道をとことんまで極めて下さい.そして西尾研(旧丸山研)の広川君,わざわ ざ西尾研から合宿にゲスト参加してくれたり,仲良くしてくれてありがとう.

修士1年の3人衆とはいずれも2年間の付き合いでした.カリスマ塾講師こと五十嵐は年下と は思えないほどしっかりしていて,色々と助けてもらいました.熱伝導・熱伝達関連の話をまとめ あげることを期待しています.面白いゲームを見つけたらいつでも連絡下さい.唐辛子の取りす ぎには注意.吉永とはブロキシーで火花を散らした記憶が鮮明です.これで終わってもつまらな いので是非追いついてきてください.追いつくといえば,本気で同じ会社に来るつもりなら心か ら応援します.また研究では,井上さん去りし後のFT 班をしっかり盛り立てていって下さい. 枝村は賑やかな721号室の真中の列の中で,唯一寡黙だった印象があります.(あと一年を通じて ワイングラスで麦茶を飲んでいた印象もありますが.)いつもうるさくてごめん.村上さん・Erick と一緒に,どんどんナノチューブを生やしてください.

庄司・丸山研の4年生とは部屋が違ったこともあり,殆ど交流が持てなかったことを残念に思 います.庄司研の志村君,ぷよぷよマスター高尾君,楠原君,丸山研の佐藤君,蛍光職人林田君, 村山君,宮沢君,全員1年間お疲れ様.特に宮沢君は同じ計算班なのに殆ど何も教えてあげられ ないまま終わってしまって申し訳なく思っています.それぞれ修士課程,もしくは社会でも,素 晴らしい成果を挙げることを願っています.佐藤君は修士でも引き続き丸山研ということで,チ 足さんをはじめ上の人たちと共に是非素晴らしい成果を出して下さい.

本当にたくさんの人に支えられながらここまで来ることができました.ここでの経験は忘れま せん.ありがとうございました.

A.1 はじめに

本文第4章第1節において,¹²Cからなる SWNTと¹³Cからなる SWNTを接続すると界面に は接続熱抵抗による温度ジャンプが生じると記した.¹²Cからなる SWNTと¹³Cからなる SWNT の間には粒子質量の違いに由来するフォノンモードの違いがあり,ゆえに接続面でフォノンの散 乱が起きるためである.一般に結晶の振動数は,結晶を構成する粒子の質量の1/2 乗に反比例し て小さくなる.従って,格子振動におけるフォノンモードの差は,粒子質量の差が大きくなれば なるほど大きくなり,これに伴って界面における熱抵抗も大きくなると考えられる.

上記の推論に従い,本計算では¹³C 同位体の質量を仮想的に変化させ,その質量の変化に伴っ て界面における熱抵抗がどう変化するかを観測した.もちろん現実世界においては¹⁴C 同位体以 上の同位体はほぼ存在しないが,あくまで思考実験としてこれを行ったものである.

A.2 計算条件

初期座標としては,第3章でHBR を変化させた際の初期座標として用いたものと同じものを 採用した(Fig.A-1).ここで同位体の質量は13~36の範囲で様々に変化させて計算している.初期 配置以外の条件はすべて第3章における計算と同一である.界面熱抵抗については第4章での計 算と同様に算出している.

A.3 計算結果

同位体質量を変化させた場合の界面熱抵抗の変化を Fig.A-2(次頁)に示す.同位体の質量が増え, ¹²C との質量の差が大きくなるにつれて界面熱抵抗の値が増加していく傾向が表れている.また, 値の大きさそのものは 10⁻¹²~10⁻¹⁰程度のオーダーとなっており,SWNT のバンドル面間におけ る界面熱抵抗と比較するとその値はきわめて小さいと言える.

また,特に同位体質量を大きくした場合について,¹²Cからなる SWNTの熱伝導率が大きくな るという現象が観測された.例えば同位体質量が24の時の熱伝導率は306.15[W/mK]となり,こ れはこの系における通常の熱伝導率に比べて20%以上大きな値となっている.そこで今回の計算 から,同位体質量を変化させた場合の¹²Cからなる SWNT 熱伝導率を算出した.その結果を Fig.A-3(a)に示す.界面における熱抵抗と同様に,¹²Cからなる SWNTの熱伝導率の増加につい ても,同位体の質量が大きくなればなるほど大きくなっている.

¹²C SWNT

isotope SWNT

Fig.A-1¹²Cと同位体の初期配置

59

また Fig.A-3(b)に示されているように,¹²C からなる SWNT の熱伝導率が上がる一方で,同位 体からなる SWNT の熱伝導率は低下の傾向を示す.しかしながらその低下の割合は,粒子質量が *m* 倍になると熱伝導率が1/√*m* 倍になることから導出した理論値(図中黒の点線)よりもかなり大 きくなっている.図中赤の点線は計算によって得られた値を定数*C*を含む式

付録

$$\lambda(m) = \lambda_{pure} \cdot \left(\frac{12}{m}\right)$$

(A.1)

でフィッティングしたものだが(mは同位体の質量),この時の Cの値は 0.911 と,理論値の倍近 い低下傾向を示した.この低下の原因として,SWNTの測定部と温度制御部の境界がフォノンの



挙動に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考え,Fig.A-4のような系を用意して同じよう に温度勾配をかけ,中央の2本の熱伝導率を測定した.同位体の質量は24としている.この計算 の結果,同位体からなる SWNTの熱伝導率は174.5[W/mK]となり,理論値とほぼ一致した.そ してこの時¹²C からなる SWNTの熱伝導率は427.5[W/mK]となり,熱伝導率上昇の効果がさら に明確に表れている.

Fig.A-4の系によってLangevin法による温度制御部がフォノンの挙動に及ぼす影響を取り除く ことができたが,この系は分子数がきわめて大きいために,1 つの計算に膨大な時間がかかると いう難点がある.第5章で述べたような温度制御モデルなどを元に,より軽い計算負荷で温度制 御部がフォノンの挙動に与える影響を除去できるモデルを作成することが,現象の更なる解析に は必要であると考えられる.

¹² C SWNT	isotope SWNT	¹² C SWNT	isotope SWNT
	100	nm	_

Fig.A-4 温度制御部の影響の除去を目的とした系

<u>通し番号 1-61 完</u>

<u>修士論文</u>

<u>平成 16 年 2 月 13 日提出</u>

指導教官 丸山 茂夫助教授

26175 谷口 祐規